

# BEST AVAILABLE COPY

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-285387

(43)Date of publication of application : 02.11.1993

(51)Int.Cl.

B01J 23/56

B01D 53/36

B01J 35/02

(21)Application number : 04-118439

(71)Applicant : HITACHI LTD  
BABCOCK HITACHI KK

(22)Date of filing : 13.04.1992

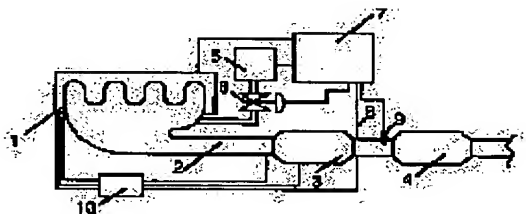
(72)Inventor : WATANABE NORIKO  
KURODA OSAMU  
YAMASHITA HISAO  
HONCHI AKIO  
OGAWA TOSHIO  
MIYADERA HIROSHI  
ATAGO TAKESHI  
HAMADA IKUHISA

### (54) CATALYST FOR PURIFICATION OF EXHAUST GAS AND PURIFICATION METHOD

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a catalyst for rapid oxidation of CO and hydrocarbon contained in large quantities in exhaust gas from an engine immediately after start and a method for purifying exhaust gas.

CONSTITUTION: This catalyst for purification of exhaust gas supported on a carrier contains 0.5-10g/l palladium and 10-150 gel (expressed in terms of CeO<sub>2</sub>) cerium as active components. When this catalyst is disposed at the upstream side 3 of exhaust gas 2 from an engine 1, exhaust gas contg. CO and hydrocarbon at high concn. from the engine 1 immediately after start is rapidly burned at a low temp. and a ternary catalyst 4 is rapidly heated. The CO is ignited at a low temp. and the CO and hydrocarbon can rapidly be burned at a low temp.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

JP 5-285387

1. An exhaust gas purification catalyst comprising active components deposited on a carrier, wherein the catalyst comprises, as the active components, palladium (Pd) at a ratio of 0.5 to 10 g/L to the entire volume of the catalyst and cerium at a ratio of 10 to 150 g/L on the basis of cerium oxide ( $\text{CeO}_2$ ) to the entire volume of the catalyst and is capable of oxidizing a gas containing a high concentration of CO and hydrocarbon at a low temperature.

2. The exhaust gas purification catalyst according to claim 1, wherein the carrier is one or more compounds selected from lanthanum aluminate ( $\text{LaAlO}_3$ ), lanthanum- $\beta$ -alumina ( $\text{La}_2\text{O}_3$ -(11 to 14) $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), and lanthanum- $\beta$ -alumina precursor.

[0001]

[Technical Field of the Invention]

The invention relates to a catalyst and an exhaust gas purification method for oxidizing CO and hydrocarbons, which are un-burned and partially burned products, contained in an exhaust gas emitted from an internal combustion engine.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-285387

(43)公開日 平成5年(1993)11月2日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/56	3 0 1 A	8017-4G		
B 0 1 D 53/36	1 0 4 Z	9042-4D		
B 0 1 J 35/02		G 7821-4G		

審査請求 未請求 請求項の数13(全 12 頁)

(21)出願番号 特願平4-118439

(22)出願日 平成4年(1992)4月13日

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(71)出願人 000005441

バブコック日立株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番2号

(72)発明者 渡辺 紀子

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日

立製作所日立研究所内

(72)発明者 黒田 修

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日

立製作所日立研究所内

(74)代理人 弁理士 中本 宏

最終頁に続く

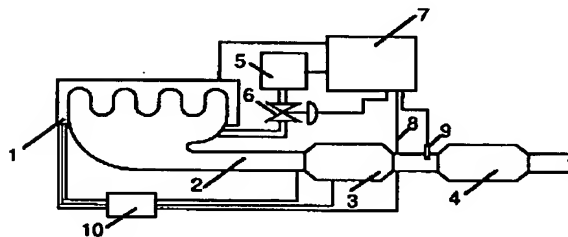
(54)【発明の名称】 排ガス浄化触媒及び方法

(57)【要約】

【目的】 起動直後の排ガスに多量に含まれているCOと炭化水素を速やかに酸化する触媒及び排ガス浄化方法を提供する。

【構成】 担体に担持され、活性成分としてパラジウムをPdに換算して触媒全体容量に対し0.5～10g/l含み、かつセリウムを酸化セリウム(CeO<sub>2</sub>)換算して触媒全体容量に対し10～150g/l含む排ガス浄化触媒であり、また、本触媒をエンジン排ガス2の上流に設置3し、エンジン1起動直後の高濃度CO及び炭化水素を含有する排ガスを低温で速やかに燃焼し、三元触媒4を急速に加熱昇温する排ガス浄化方法とした。

【効果】 エンジン起動直後の高濃度CO及び炭化水素を含有する排ガスのCOを低温で着火しCO及び炭化水素を低温で速やかに燃焼することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 担体に活性成分が担持され、該活性成分としてパラジウム(Pd)を触媒全体容量に対し0.5～10g/lと、セリウムを酸化セリウム(CeO<sub>2</sub>)に換算して触媒全体容量に対し10～150g/lとを含み、高濃度のCOと炭化水素を含むガスを低温で酸化することを特徴とする排ガス浄化触媒。

【請求項2】 担体が、ランタンアルミネート(LaAlO<sub>3</sub>)、ランタン・β・アルミナ(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・11～14Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、ランタン・β・アルミナ前駆体から選ばれた1種以上であることを特徴とする請求項1記載の排ガス浄化触媒。

【請求項3】 活性成分のパラジウムとセリウムが、触媒の同一被覆層内に担持されていることを特徴とする請求項1記載の排ガス浄化触媒。

【請求項4】 担体は、ランタンとアルミニウムのモル比がLa/Al=1/99から10/90の範囲にある多孔質担体であることを特徴とする請求項2記載の排ガス浄化触媒。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか1項記載の排ガス浄化触媒において、該触媒がセラミックス又は金属よりなりハニカム形状、板状形状又は金網形状を有する基材に保持されていることを特徴とする排ガス浄化触媒。

【請求項6】 請求項1～4のいずれか1項記載の排ガス浄化触媒において、該触媒が導電性材料よりなるハニカム形状、板状形状又は金網形状を有する基材に保持され、その基材に通電端子を有することを特徴とする排ガス浄化触媒。

【請求項7】 触媒は、通電時の電気抵抗が0.005～0.50Ωであることを特徴とする請求項6記載の排ガス浄化触媒。

【請求項8】 触媒は、通電時に触媒の下流よりも上流側を急速に昇温し、触媒の上流側から下流にかけて温度勾配をつけた構造とすることを特徴とする請求項6記載の排ガス浄化触媒。

【請求項9】 請求項1～8のいずれか1項記載の排ガス浄化触媒と、高濃度のCOと炭化水素及びこれらを酸化するために必要な当量以上の酸素を含むガスを、100～200℃で接触させ燃焼を開始させることを特徴とする排ガス浄化方法。

【請求項10】 請求項9記載の排ガス浄化方法において、理論空燃比より燃料過剰の状態ではエンジンを操作して燃焼排ガス中のCO濃度を3%以上に保ち、触媒の前で排ガスに空気を添加し排ガス中の酸素濃度をCOと炭化水素の理論酸素消費量と当量以上にすることを特徴とする排ガス浄化方法。

【請求項11】 請求項9記載の排ガス浄化方法において、触媒の加熱は、触媒に通電し、触媒温度を100～400℃好ましくは100～200℃に昇温することを特徴とする排ガス浄化方法。

【請求項12】 請求項1～8のいずれか1項記載の排ガス浄化触媒と、CO濃度を3%以上に調整した炭化水素を含む自動車排ガスを、100～200℃の温度で接触させ燃焼を開始させることを特徴とする自動車排ガス浄化方法。

【請求項13】 請求項12記載の浄化方法において、前記触媒上でのCOと炭化水素の燃焼熱で、後流の三元触媒を加熱、活性化することを特徴とする自動車排ガス浄化方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、内燃機関等から排出される排気ガスに含まれる燃料未燃分及び部分燃焼生成物であるCOと炭化水素を酸化する触媒及び排気ガス浄化方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 自動車エンジンの排気ガスは、燃料の未燃分、燃料の燃焼生成物である炭化水素(HC)、CO及びNO<sub>x</sub>等を含む。これらは大気中に放出されると、光化学スモッグの生成や酸性雨の原因となり、人体や生態系に多大な悪影響を及ぼす。1970年代に入り排ガス規制値が設けられるとともに、排気ガス中の有害物質を除去する方法が自動車メーカー各社で鋭意研究され、HC、CO及びNO<sub>x</sub>を同時に処理する貴金属系三元触媒が開発されるに至った。しかし、近年、オゾン層破壊、地球温暖化、酸性雨等地球規模での環境問題がクローズアップされ、自動車排ガス規制値も更に強化される動きにある。HC、CO及びNO<sub>x</sub>の有害物質の中でも特にHCについては、オゾン層破壊に大きく寄与することから、他の物質以上に規制が厳しくなる。自動車から大気中に放出されるHC総量のうちの約70%近くは、自動車エンジン起動開始から約2分間で排出される。これは、エンジンが定常運転に至らないエンジン起動時においては、排気ガス温度が低く三元触媒が働かないことに起因する。

【0003】 そこで、エンジン燃焼器及び燃焼状態の改善だけでなく、浄化システムの面から改善策が検討されている。例えば、特開平1-227815号公報に代表されるように、エンジン始動時から暖気状態に至る間、三元触媒の排気ガス導入部に二次空気を供給し、三元触媒上で燃焼反応を行なわせる方法が提案されている。しかしながらこの方法では、排気ガス温度が三元触媒反応開始温度に昇温されるのに時間がかかるため、顕著な効果は期待できない。そこで、できるだけ触媒の機能を速やかに引き出すために、三元触媒よりもエンジンに近い位置に前触媒を設置し、エンジン排ガスがあまり冷却されることなく前触媒に到達するように工夫する方法が提案されている。例えば、前触媒の耐熱を考慮し起動時の低温用触媒と定常運転時の高温用触媒の2個の排気ガス浄化触媒を並列して設置する(特開昭61-20031

6号公報)方法がある。しかしながらこれらの方法では、触媒が反応に活性な温度まで排気ガスの熱でのみ昇温されるため、前触媒及び主触媒の急速な活性化には限界がある。従って、より低い温度で排ガス浄化性能を示す触媒、及び触媒を急速に活性化する方法が望まれる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】排気ガス中の炭化水素(HC)、CO及びNO<sub>x</sub>濃度は、燃料である空気(A)とガソリン(F)の重量比である空燃比(A/F)及び燃焼温度で決定される。エンジン起動時はエンジン内部が温まっていないことから、定常運転時に比較して高濃度の炭化水素とCOが排出される。特にエンジン起動時のCOの濃度は炭化水素の濃度をはるかにしのぐ数%から十数%排出されている。一般的にCOは炭化水素よりも低い温度で触媒により燃焼が開始することが知られているので、エンジン起動時に生成するCOを速やかにすべて燃焼すると、その燃焼熱により触媒を急速に加熱することが可能で、その温度上昇で炭化水素も同時に燃焼できる。さらに一歩進んで、起動時に空燃比を燃料リッチ側に調節することにより、より高濃度のCOを排出させ、これを燃焼させて触媒をより急速に加熱することもできる。従って、エンジン起動時の常温に近い排ガス温度において、%オーダのCOを低温で着火し速やかに燃焼する触媒が必須となる。

【0005】従来、自動車排ガス浄化触媒に関しては精力的に研究がなされて多くの有効な触媒、組成が提案され、例えば特開昭56-21646号公報において特定割合のパラジウムとセリウムからなる触媒がCO及び炭化水素の燃焼に有効であることが示されているが、これは特に酸素不足の条件下で有効なものである他、低温着火特性についてはなんら知見を得たものではない。本発明は、上記の従来の方法の問題点に対処すべく、自動車等の内燃機関から排出される排気ガス中に含まれる燃料未燃分及び部分燃焼生成物を浄化するにあたり、特に起動直後の排気ガスに多量に含まれるCOを低温で着火し、COと炭化水素を速やかに酸化する触媒及び排ガス浄化方法を提供することを課題とする。本発明者らは、CO及びCOと炭化水素混合ガスの燃焼触媒、特にその低温着火特性に関して鋭意検討を進めることにより本発明に至った。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明の排ガス浄化触媒は、高濃度のCOと炭化水素を含むガスを、酸化に必要な当量以上の酸素の存在下で、低温で酸化開始する触媒であり、担体に活性成分が担持され、該活性成分として、パラジウム(Pd)を触媒全体容量に対し0.5~10g/lと、セリウムを酸化セリウム(CeO<sub>2</sub>)に換算して触媒全体容量に対し10~150g/lとを含むこととしたものである。

【0007】上記排ガス浄化触媒において、担体として

は、アルミナ、ランタンアルミネート(LaAlO<sub>3</sub>)、ランタン・β・アルミナ(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・11~14Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、ランタン・β・アルミナ前駆体、TiO<sub>2</sub>、ゼオライト、シリカ、シリカ-アルミナのような多孔質担体が好適に使用できる。なぜならば、担体の比表面積が小さいと担持したパラジウムが凝集してしまい、有効に使われないからである。従って、耐熱性の高い多孔質担体、好ましくはランタンアルミネート(LaAlO<sub>3</sub>)、ランタン・β・アルミナ(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・11~14Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、ランタン・β・アルミナ前駆体を用いることが望ましい。ここでランタン・β・アルミナとは、ランタンの酸化物を3~10mol%有し残部はアルミナであり、β・アルミナ構造を持つ複合酸化物である(特願昭59-162329号)。また、ランタン・β・アルミナ前駆体とは、1000℃2時間以内の加熱でランタン・β・アルミナに変りえる組成の酸化物混合物である。そして、ランタンとアルミニウムのモル比がLa/Al=1/99から10/90の範囲にある多孔質担体がよい。また、上記排ガス浄化触媒は、セラミックスあるいは金属の基材上にコートして排ガス浄化触媒構造体として使用でき、これらの基材としてはハニカム形状、板状基材、金網形状等が用いられる。

【0008】次に、本発明を詳細に説明する。本発明の触媒は、上記担体に水溶性のパラジウム塩及びセリウム塩の水溶液を含浸し、乾燥後、加熱酸化することにより得られる。パラジウム塩としては、硝酸パラジウム、塩化パラジウム、又は[Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](OH)<sub>2</sub>のような水溶性のパラジウム錯体塩を用いる。セリウム塩としては、硝酸セリウム、硫酸セリウム、酢酸セリウム等水溶性の塩を用いるのが一般的である。パラジウム塩及びセリウム塩水溶液を担体に含浸する方法としては、パラジウム塩とセリウム塩の混合水溶液で2成分を同時に含浸しても良いし、パラジウム塩水溶液を含浸し加熱酸化した後にセリウム塩水溶液を含浸しても良いし、セリウム塩水溶液を含浸し加熱酸化した後にパラジウム塩水溶液を含浸しても良い。以上の含浸法の他、上記担体にパラジウム塩水溶液を含浸し加熱酸化した後の粉末と、酸化セリウム、酸化セリウム或いは水酸化セリウムを含有するゾル、或いは炭酸セリウム等の不溶性のセリウム塩を湿式混練し、乾燥後、加熱分解、酸化する方法によっても得られる。又は、上記担体と酸化セリウム、酸化セリウム或いは水酸化セリウムを含有するゾル、或いは炭酸セリウム等の不溶性のセリウム塩を湿式混練し、乾燥後、加熱酸化し、これにパラジウム塩水溶液を含浸しても良い。この時の担体の形状は、粉末、ペレット状、ハニカム状等が可能である。

【0009】これらの触媒は、最終的には原料の塩が分解し加熱酸化される温度、すなわち200℃以上1000℃以下、好ましくは500℃から900℃で大気中で加熱処理して得られる。本発明の触媒は、活性成分とし

てパラジウム、第二成分としてセリウムを含有しているが、パラジウムの他に活性成分として白金、ロジウム等の貴金属、銀、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、バナジウム、亜鉛などの中から1種以上を含むことも可能である。ただし、その含有量は活性成分の1 atom %以上10 atom %以下であることが望ましい。なぜならば、例えば白金、ロジウム等の貴金属は、COや炭化水素の燃焼触媒や自動車排ガス処理の三元触媒として用いられているが、処理ガス中のCOが高濃度になると白金やロジウム上に吸着して吸着被毒を起こすために活性が著しく低下し、更にそれらの活性は排ガス中の酸素濃度に大きく影響されるようになる。この現象はパラジウムに比べて白金やロジウムに顕著に現われる。従って、パラジウムに対し白金やロジウムの貴金属を10 atom %以上含有するとCO燃焼に対する触媒活性を低下させることになる。この時、白金やロジウムの貴金属はPt, Rhの形態で存在する。また、銀、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、バナジウム、亜鉛等は、Ag, Ag<sub>2</sub>O, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO, CuO, Cu<sub>2</sub>O, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZnOなどの形態で存在し、COや炭化水素に燃焼活性を示すことが知られているが、貴金属よりは活性が劣る。これらを、10 atom %以上含有すると分散性が悪くなり本来の活性を十分発揮できない。

【0010】本発明の触媒は、活性成分としてパラジウム、第二成分としてセリウムを含有しているが、セリウムにかわる第二成分として、あるいは第三成分として後述するようにセリウムと同じような働き、即ち活性成分であるパラジウムに酸素を提供しCOの酸化を促進する働きをする酸化物、例えばNiO, CuO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>等を同時に含有することも可能である。このようにして製造した排ガス浄化触媒のパラジウム元素はPdO又はPdの形態で存在する。ガス中のCOが高濃度になると貴金属上にCOが吸着し、酸化反応に必要な酸素の吸着を阻害するため、活性が低下する傾向が見られる。この時の触媒活性は排ガス中の酸素濃度に大きく影響される。これまでのPt, Rh触媒ではガス中のCOが高濃度になるとこのような吸着被毒が起こり活性が不安定であったが、これに比較して本触媒で活性成分として用いているパラジウムは、高濃度COに対してPt, Rh触媒に比べてより低い温度で活性を示す。第二成分として触媒に含有されているセリウム元素はCeO<sub>2</sub>の形態で存在する。CeO<sub>2</sub>は活性成分のパラジウムに酸素を供給し、パラジウム表面を酸素リッチな状態に保つとともに、活性成分を覆う高濃度のCOの速やかな燃焼を促進する。これらの化合物状態は、粉末X線回折(XRD)等一般的な分析法で同定される。

【0011】上記のパラジウムとセリウムを含有する排ガス浄化触媒は、この触媒単独で使うことができるが、この触媒の粉末をセラミックスあるいは金属の基材

上にコーティング等の方法で担持して、排ガス浄化触媒構造体として使用するのも有効な方法である。これらの基材としてはハニカム形状、板状基材、金網形状等が用いられる。特に金属の基材を用いた場合はセラミックスに比較して熱伝導が良いため、同じ排ガス温度でも金属の方が触媒温度が速く上昇し、より短い時間に触媒が活性化される。さらに、導電性材料の基材を用いた場合は、通電端子を設け電気触媒化することによって、電気触媒を加熱することが可能であり、触媒の急速な加熱及び活性化が可能となる。このとき触媒は、通電時の電気抵抗が0.01~0.50Ωであるのがよく、また、触媒の下流よりも上流側を急速に昇温し、触媒の上流側から下流にかけて温度勾配をつけた構造とするのがよい。

【0012】これらの排ガス浄化触媒構造体の製造法は、前述した方法で得られたパラジウムとセリウムを含有する触媒粉末と、バインダ、水などを混合してスラリー状にし、これをセラミックスあるいは金属の基材上に塗布した後、乾燥、加熱処理する。また、予め前述のアルミナ、ランタンアルミネート(LaAlO<sub>3</sub>)、ランタン・β・アルミナ等の多孔質担体粉末を含んだスラリーをセラミックスあるいは金属の基材上に塗布した後、乾燥、加熱処理したものに、前述した方法でパラジウム塩とセリウム塩の水溶液を含浸し、乾燥加熱処理する方法でも製造することが可能である。この様に製造した触媒においては、基体にウオッシュコートされた触媒の同一コーティング層内にパラジウムとセリウムが存在することが望ましい。なぜならば、前述のようにCeO<sub>2</sub>は活性成分のパラジウムに酸素を供給し、パラジウム表面を酸素リッチな状態に保つとともに、活性成分を覆う高濃度のCOの速やかな燃焼を促進する働きをするため、パラジウムと別の層内に或る場合はその効果が発揮できない。

【0013】本発明の触媒は、高濃度のCOと炭化水素及びこれらを酸化するために必要な当量以上の酸素を含むガスを、100~200℃で、本発明の触媒に接触させて、COをCO<sub>2</sub>に、炭化水素をCO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Oに変換する排ガス浄化方法として使用すると、触媒の性能を有効に発揮する。本発明の触媒は、これまで述べてきたように、パラジウムとセリウムの作用により高濃度のCOを低温で速やかに燃焼し炭化水素も同時に燃焼する。従って、本発明の触媒を用いた排ガス浄化方法では、触媒の活性化温度すなわちCOの着火可能な温度の排ガスを触媒に接触させるか、あるいは触媒の活性化温度すなわちCOの着火可能な温度の本発明の触媒に排ガスを接触させればよい。排ガスによってはこの温度に満たない場合があるが、そのような場合にはヒータで加熱することにより触媒が有効に作用する温度に昇温する。又は、触媒に通電、あるいはヒータで加熱することにより触媒が有効に作用する温度に昇温する。

【0014】本発明の触媒は、COと炭化水素及びこれらを酸化するために必要な当量以上の酸素を含む排ガスであれば、その浄化方法に用いることで有効に作用する。特に自動車エンジン起動初期に排出されるCOをパーセントオーダーで含む排ガスの燃焼に有効である。この場合は、理論空燃比より燃料過剰の状態ではエンジンを操作して燃焼排ガス中のCO濃度を3%以上に保ち、触媒の前で排ガスに空気を添加し排ガス中の酸素濃度をCOと炭化水素の理論酸素消費量と当量以上に調整し、本発明の触媒に接触させる。本発明の方法では、触媒をエンジン排ガス流路のエンジン出口と従来の三元触媒の間に設置することで、触媒によるCO、炭化水素の燃焼熱で後流の三元触媒を活性化する方法として有効に作用する。この時、本発明の触媒と三元触媒との距離は短いほどCOと炭化水素の燃焼熱がロスなく三元触媒へ伝わるために有効に作用する。従って本触媒と三元触媒を接触させることも有効な手段の一つとなる。本発明の触媒は、エンジン排ガス流路のエンジン出口後流に設置される。その位置はエンジン出口に近いほど、本触媒へ到達する排ガス温度が高くなるため、COと炭化水素が燃焼しやすい。従って触媒の耐熱性が許される範囲内でエンジン出口へ近い位置へ設置することが好ましい。

【0015】またNO<sub>x</sub>分解触媒或いは炭化水素によりNO<sub>x</sub>を選択的に還元する触媒と組合せることによって、浄化性能の高い排ガス浄化方法となる。この場合は、NO<sub>x</sub>分解触媒或いは炭化水素によりNO<sub>x</sub>を選択的に還元する触媒の後流に、本発明の触媒を設置することにより、NO<sub>x</sub>処理後のCOと炭化水素を含む排ガスの燃焼を行う。本発明の触媒は自動車エンジン排ガス浄化だけでなく、産業用燃焼器、民生用燃焼器、化学工業等の反応塔から排出されるCOと炭化水素を含む排ガスの燃焼を行うにも有効である。この場合は、これら装置の排気側に本発明の触媒を含む触媒層を備えた排ガス処理装置を設置することが望ましい。本発明の触媒は、室温以上1000℃以下、好ましくは100℃以上800℃以下の反応温度で有効に作用する。排ガスによってはこの温度に満たない場合があるが、そのような場合には触媒に通電、又はヒータで加熱することにより触媒が有効に作用する温度に昇温し、自己発熱及び排ガス温度で燃焼反応が持続する様に操作することが望ましい。

【0016】

【実施例】以下、本発明を実施例で具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

#### 実施例1

硝酸アルミニウムと硝酸ランタンをAl/La(モル比)=9.5/5に調整した水溶液を5Mのアンモニア水で中和し、pH=8とした。生成した沈殿を水洗、ろ過したケーキ状物質を、180℃で乾燥後900℃2時間焼成しランタン・β・アルミナ(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・11~14Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)担体粉末を調整した。300メッシュ以

下に分級したこのランタン・β・アルミナ担体と、上記方法で生成したケーキ状物質と、水とを重量比で1:

1:1で混合しウオッシュコート用スラリー液を調整した。市販のコーゼライトハニカム(300メッシュ/inch<sup>2</sup>)にこのスラリー液をコーティングし、120℃で乾燥後550℃で2時間焼成し、ランタン・β・アルミナウオッシュコートハニカムを得た。この時ランタン・β・アルミナ担体のウオッシュコート量は、90g/lである。

10 【0017】472.0gのCe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>Oを蒸留水で溶解し体積1リットルとし硝酸セリウム水溶液を調整した。これに、ランタン・β・アルミナウオッシュコートハニカムを浸漬し、余分な溶液を除去してから、120℃で乾燥後500℃で2時間焼成することにより、CeO<sub>2</sub>を担持した。次にこのハニカムを、パラジウムを原子の重量で50g/l含有する硝酸パラジウム液337.3ccを蒸留水で希釈し体積1リットルとした硝酸パラジウム水溶液に浸漬し、余分な溶液を除去してから、120℃で乾燥後800℃で2時間焼成して

20 パラジウムを担持し、触媒Aを調製した。触媒Aは、1リットル当たりPdが4g、CeO<sub>2</sub>が45g担持されていた。

【0018】実施例2

実施例1において硝酸セリウム水溶液を含浸し焼成する操作を2回繰り返す、硝酸パラジウム溶液168.7ccを蒸留水で希釈し体積1リットルとする以外は実施例1と同様な方法で、触媒Bを調製した。触媒Bは、1リットル当たりPdが2g、CeO<sub>2</sub>が90g担持されていた。

30 【0019】比較例1

実施例1において硝酸セリウム水溶液を含浸し焼成する操作を行わず、硝酸パラジウム水溶液を含浸し焼成する操作のみを行い、触媒Cを調製した。触媒Cは、1リットル当たりPdが4g担持されていた。

【0020】比較例2

実施例1において硝酸セリウム水溶液を含浸し焼成する操作を行わず、硝酸パラジウム溶液の代わりに白金を原子の重量で50g/l含有する塩化白金酸溶液337.3ccを蒸留水で希釈し体積1リットルとした塩化白金酸水溶液を含浸し焼成する以外は実施例1と同様な方法で、触媒Dを調製した。触媒Dは、1リットル当たりPtが4g担持されていた。

【0021】比較例3

実施例1において、Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>OのかわりにCo(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O 680.0gを使用する以外は実施例1と同様な方法で、触媒Eを調製した。触媒Eは、1リットル当たりPdが4g、Co、O<sub>2</sub>が45g担持されていた。

【0022】比較例4

50 実施例1において、Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>Oのかわ



りに $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  681.6gを使用する以外は実施例1と同様の方法で、触媒Fを調製した。触媒Fは、1リットル当りPdが4g、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ が45g担持されていた。

【0023】上記の触媒A、B、C、D、E、FのCO着火温度及び炭化水素燃焼率を、常圧流通式反応装置で下記評価条件1により評価した。ここでCO着火温度は、触媒層にガスを導入し、1分後にCO燃焼率が100%を示す入口ガス温度とした。また炭化水素燃焼率は、CO着火温度におけるガスの導入1分後の値を示した。評価結果を表1に示す。高濃度COを燃焼する場合の活性成分としては、触媒Dの白金よりも触媒Cのパラジウムの方が低温でCOを着火するが、さらに、パラジウムのみを担持した触媒Cに比較して、パラジウムとセ\*

表 1

触 媒		CO着火温度 (℃)	炭化水素燃焼率 (%)
実施例 1	A	1 3 9	8 1 . 0
実施例 2	B	1 2 8	9 1 . 5
比較例 1	C	1 6 5	7 8 . 0
比較例 2	D	2 5 0	1 1 . 5
比較例 3	E	1 8 2	7 0 . 0
比較例 4	F	2 1 8	1 4 . 0

【0025】上記の触媒BのCO着火温度及び炭化水素燃焼率を、常圧流通式反応装置で上記評価条件1及び下記評価条件2により測定し、排ガス中のCO濃度の影響を評価した。表2に示す結果から、本発明の触媒はCO濃度が高くなっても安定したCO燃焼活性を示し、CO濃度が高くなれば炭化水素燃焼活性は高くなることがわかる。従って、本発明の触媒を使用した自動車排ガス浄化システムは、エンジン起動時から主触媒がその機能を十分発揮する温度に昇温するまでの間、理論空燃比より燃料過剰の状態でエンジンを操作して燃料中のCO濃度※40

表 2

触 媒	CO濃度 (%)	CO着火温度 (°C)	炭化水素燃焼率 (%)
B	3.0	128	91.5
	6.0	122	100.0

【0027】実施例3

実施例1において硝酸パラジウム液168.7ccを蒸留

\*リウムを担持した触媒AとBの方がより低い温度でCOを着火し、かつ炭化水素燃焼率も高い。また、パラジウムに他の遷移金属酸化物を添加した触媒EとFは、パラジウムのみを担持した触媒Cよりも逆に活性が低下している。以上の結果から、パラジウムとセリウムを担持した触媒が高濃度CO及び炭化水素を含むガスの燃焼に高活性を示すことがわかる。

【0024】〔評価条件1〕

空間速度 (SV)・・・30000h<sup>-1</sup>

ガス組成・・・CO 3.0%

プロパン 0.1%

O<sub>2</sub> 6.0%

N<sub>2</sub> バランス

【表1】

※を3%以上の高濃度に保つ運転方法は炭化水素浄化に対し有効な方法である。

【0026】〔評価条件2〕

空間速度 (SV)・・・30000h<sup>-1</sup>

ガス組成・・・CO 6.0%

プロパン 0.1%

O<sub>2</sub> 6.0%

N<sub>2</sub> バランス

【表2】

水で希釈し体積1リットルとする以外は実施例1と同様な方法で、触媒Gを調製した。触媒Gは、1リットル当

11

りPdが2g、CeO<sub>2</sub>が45g担持されていた。

#### 【0028】実施例4

実施例1において209.8gのCe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>Oを用い、硝酸パラジウム液168.7ccを蒸留水で希釈し体積1リットルとする以外は実施例1と同様な方法で、触媒Hを調製した。触媒Hは、1リットル当りPdが2g、CeO<sub>2</sub>が20g担持されていた。

#### 【0029】実施例5

実施例1において硝酸セリウム水溶液を含浸し焼成する操作を3回繰り返し、硝酸パラジウム溶液168.7ccを蒸留水で希釈し体積1リットルとする以外は実施例1と同様な方法で、触媒Iを調製した。触媒Iは、1リットル当りPdが2g、CeO<sub>2</sub>が135g担持されていた。

#### 【0030】比較例5

実施例1において硝酸セリウム水溶液を含浸し焼成する操作を行わず、硝酸パラジウム溶液168.7ccを蒸留水で希釈し体積1リットルとする以外は実施例1と同様な方法で、触媒Jを調製した。触媒Jは、1リットル当りPdが2g担持されていた。

#### 【0031】実施例6

実施例1において硝酸セリウム水溶液を含浸し焼成する操作を2回繰り返し以外は実施例1と同様な方法で、触媒Kを調製した。触媒Kは、1リットル当りPdが4g、CeO<sub>2</sub>が90g担持されていた。

#### 【0032】実施例7

実施例1において硝酸セリウム水溶液を含浸し焼成する操作を3回繰り返し以外は実施例1と同様な方法で、触媒Lを調製した。触媒Lは、1リットル当りPdが4g、CeO<sub>2</sub>が135g担持されていた。

【0033】上記触媒B、G、H、I、JのCO着火温度を、常圧流通式反応装置で上記評価条件1により評価した。図1に触媒のCeO<sub>2</sub>担持量とCO着火温度の関係を示す。この時の触媒1リットル当りのPd担持量は2gである。上記触媒A、C、K、LのCO着火温度を、常圧流通式反応装置で上記評価条件1により評価した。図2に触媒のCeO<sub>2</sub>担持量とCO着火温度の関係を示す。この時の触媒1リットル当りのPd担持量は4gである。図1及び図2の結果より、パラジウムのみを担持した触媒にセリウムを添加すると、CeO<sub>2</sub>担持量の増大と共にCO着火温度は低下していく。しかし、CeO<sub>2</sub>担持量135g/l以上添加しても、それ以上の顕著なCO着火温度の低下は認められない。従って、CeO<sub>2</sub>の担持量は10～150g/lの範囲にあることが望ましい。セリウムの添加効果は特にパラジウム担持量の少ない図1の場合に顕著に認められる。

#### 【0034】実施例8

パラジウムを原子の重量で50g/l含有する硝酸パラジウム液168.7ccを蒸留水で希釈し体積1リットルとした硝酸パラジウム水溶液を調製した。実施例1と同

12

様に調製したランタン・β・アルミナウオッシュコートハニカムを浸漬し、余分な溶液を除去してから、120℃で乾燥後500℃で2時間焼成することにより、パラジウムを担持した。次にこれを、472.0gのCe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>Oを蒸留水で溶解し体積1リットルとした硝酸セリウム水溶液に浸漬し、余分な溶液を除去してから、120℃で乾燥後500℃で2時間焼成しCeO<sub>2</sub>を担持した。このセリウムを担持する操作を2回繰り返し、800℃で2時間焼成して触媒Mを調製した。触媒Mは、1リットル当りPdが2g、CeO<sub>2</sub>が90g担持されていた。

#### 【0035】実施例9

市販のγ-アルミナ粉末(平均粒ランタン・β・アルミナ径1μ)と、市販のアルミナゾルと、水とを重量比で1:1:1で混合しコーティング用スラリー液を調製した。市販のコージェライトハニカム(300メッシュ/inch<sup>2</sup>)にこのスラリー液をコーティングし、120℃で乾燥後550℃で2時間焼成し、アルミナウオッシュコートハニカムを得た。この時アルミナ担体のウオッシュコート量は、100g/lである。472.0gのCe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>Oを蒸留水で溶解し体積1リットルとし硝酸セリウム水溶液を調製した。これに、アルミナウオッシュコートハニカムを浸漬し、余分な溶液を除去してから、120℃で乾燥後500℃で2時間焼成することにより、CeO<sub>2</sub>を担持した。この操作を2回行った後このハニカムを、パラジウムを原子の重量で50g/l含有する硝酸パラジウム液168.7ccを蒸留水で希釈し体積1リットルとした硝酸パラジウム水溶液に浸漬し、余分な溶液を除去してから、120℃で乾燥後800℃で2時間焼成してパラジウムを担持し、触媒Nを調製した。触媒Nは、1リットル当りPdが2g、CeO<sub>2</sub>が90g担持されていた。

#### 【0036】実施例10

実施例1と同様な方法で調製したランタン・β・アルミナ粉末100gと、パラジウムを原子の重量で50g/l含有する硝酸パラジウム液88ccと、Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O 124.9gと、蒸留水200ccを混合した後、ライカイキで1時間湿式混練した。これを、120℃で乾燥後800℃で2時間焼成して触媒粉末を得た。この触媒粉末と、実施例1と同様な方法で生成したケーキ状物質と、水とを重量比で1:1:1で混合しコーティング用スラリー液を調整した。市販のコージェライトハニカム(300メッシュ/inch<sup>2</sup>)にこのスラリー液をコーティングし、120℃で乾燥後550℃で2時間焼成し、触媒Oを調製した。触媒Oは、1リットル当りPdが4g、CeO<sub>2</sub>が45g担持されていた。

【0037】上記の触媒M、N、OのCO着火温度及び炭化水素燃焼率を、常圧流通式反応装置で上記評価条件1により測定し、触媒活性を評価した。表3に示す結果から、異なる方法によって触媒を調製しても、安定した

触媒性能が得られる。

\* \* 【表3】  
表 3

触 媒		CO着火温度 (°C)	炭化水素燃焼率 (%)
実施例8	M	105	80.0
実施例9	N	135	85.5
実施例10	O	140	81.5

#### 【0038】実施例11

アルミニウムを含まないフェライト系ステンレス鋼薄板をエキスパンド加工した後アルミニウムを溶射した金属基体と、これに波状の凹凸を付けた薄板金属基体とを重ね合わせて円柱状に巻き込み金属ハニカム構造体を形成した。実施例1と同様な方法でランタン・β・アルミナ粉末を含有するウオッシュコート用スラリー液を調整し、金属ハニカム構造体にこのスラリー液をコーティングし、120°Cで乾燥後500°Cで2時間焼成する操作を繰返し、ランタン・β・アルミナウオッシュコート金属ハニカムを得た。この時の担体付着量は70g/lである。次に、硝酸セリウム六水和物50wt%溶液にこれを浸漬し120°Cで乾燥後500°Cで焼成する操作を繰返しCeO<sub>2</sub>を担持した。その後、Pd3.8wt%を含む硝酸パラジウム水溶液を調製して、これにハニカムを浸漬し120°Cで乾燥後500°Cで焼成する操作を繰返しパラジウムを担持し、触媒Pを調製した。触媒Pは、1リットル当りPdが4.4g、CeO<sub>2</sub>が57g担持されていた。

【0039】上記触媒PのCO着火温度及び炭化水素燃焼率を、常圧流通式反応装置で下記評価条件3の模擬排ガスにより測定し、触媒活性を評価した。触媒外周に密着させたヒータで触媒を125°Cまで加熱した後、模擬排ガスを触媒層に導入した。この温度で、排ガス中のCOは100%燃焼し、炭化水素の燃焼率は81.1%以上を示した。

#### 【評価条件3】

空間速度 (SV)・・・8000h<sup>-1</sup>

ガス組成・・・CO 7.6%

THC＊ 530 ppm

O<sub>2</sub> 5.8%

N<sub>2</sub> バランス

＊THC：トータルハイドロカーボン、n-ヘキサン換算

#### 【0040】実施例12

実施例11と同様の方法で製造したランタン・β・アルミナウオッシュコート金属ハニカムの中心と外周に電極を設けた。この金属ハニカムの斜視図を図10に示す。図において、29が金属ハニカム、30が通電端子であ

る。これに、実施例11と同様の方法でCeO<sub>2</sub>及びPdを担持した。これを排ガスの導入口、排気口、及び熱電対挿入口を設けた金属容器にケーシングし、触媒Qを製造した。上記触媒Qの排ガス浄化性能を、下記評価条件4の模擬排ガスにより測定し、触媒活性を評価した。ガスを触媒層に導入すると同時に、24Vの鉛バッテリーで触媒Qに通電し触媒を昇温した。触媒温度120°Cになったところで通電を停止したが温度上昇は続した。触媒温度が150°Cに上昇した時のCO燃焼率は96.0%、炭化水素燃焼率は86.4%を示した。

#### 【評価条件4】

空間速度 (SV)・・・5000h<sup>-1</sup>

ガス組成・・・CO 7.6%

THC＊ 530 ppm

O<sub>2</sub> 5.5%

N<sub>2</sub> バランス

#### 【0041】実施例13

図3は本発明の一実施例の排ガス浄化装置を示す図である。エンジン1の排気通路2に排気浄化触媒として通常自動車に用いられる三元触媒4を配置し、三元触媒4の上流側に酸化触媒3を取り付けた。酸化触媒は、パラジウムとセリウムを含有する高濃度のCOと炭化水素に高い活性を示す触媒であり、実施例2と同様の方法で製造した。酸化触媒3の上流側には、制御弁6を介して空気供給装置5を接続した。酸化触媒の出口に取付けた温度センサ8と酸素センサ9からの信号、及びエンジンの回転数から算出した排気流量が制御ユニット7に取り込まれ、これらをもとに空気供給装置を制御するようにした。また酸化触媒の温度、酸化触媒の出口ガス温度及び触媒入口の空燃比を計測しその信号により、エンジン起動開始から三元触媒が活性化されるまで理論空燃比より燃料過剰の状態でエンジンを操作し排ガス中のCO濃度を3%以上に保つ運転を行う。三元触媒が活性化温度に昇温した後は、空気供給装置は停止され、酸素センサの信号によりエンジンの空燃比を制御する。

#### 【0042】実施例14

図4は本発明の一実施例の排ガス浄化装置を示す図である。エンジン1の排気通路2に排気浄化触媒として通常自動車に用いられる三元触媒4を配置し、三元触媒4の

上流側に電気触媒11を取り付けた。電気触媒は金属ハニカム基体にパラジウムとセリウムを含有する触媒をウオッシュコートしたもので実施例12と同様に製造した。エンジン起動と同時に送られる信号によってスイッチ12を介してバッテリー13より電気触媒に電流が流れ電気触媒は加熱される。電気触媒の温度が活性化温度まで昇温されると、制御ユニットの信号によりバッテリーからの通電は停止される。電気触媒の上流側には、制御弁6を介して空気供給装置5を接続した。電気触媒の出口に取付けた温度センサ8と酸素センサ9からの信号、及びエンジンの回転数から算出した排気流量が制御ユニット7に取り込まれ、これらをもとに空気供給装置を制御するようにした。また電気触媒の温度、出口ガス温度及び触媒入口の空燃比を計測しその信号により、エンジン起動開始から三元触媒が活性化されるまで理論空燃比より燃料過剰の状態でエンジンを操作し排ガス中のCO濃度を3%以上に保つ運転を行う。三元触媒が活性化温度に昇温した後は、空気供給装置は停止され、酸素センサの信号によりエンジンの空燃比を制御する。バッテリー13への充電は、定常走行中に発電機14により発電された電気で行われる。

【0043】図4の排ガス浄化装置を設置したガソリン車を用い、シャシダイナモメータでLA-4モード運転をおこないトータルHC、CO及びNOx排出量を測定\*

表 4

		実施例14	比較例6
Emission (g/ml)	CO	1.682	4.199
	HC	0.432	0.843
	NOx	1.064	1.124
A-Bag (g/p)	CO	20.847	47.753
	HC	3.750	7.424
	NOx	2.799	7.406

表4から本発明の電気触媒を三元触媒上流に設置することによって、HC排出量を1/2に低減できることがわかる。

#### 【0045】実施例15

図5は本発明の一実施例の排ガス浄化装置を示す図である。エンジン1の排気通路2に排気浄化触媒としてNOx分解触媒15を配置し、NOx分解触媒の下流に酸化触媒3を取り付けた。NOx分解触媒としては、コージェライト製モノリス担体にCu-ZSM5を20wt%ウオッシュコートしたものである。酸化触媒は、パラジウ

＊した。用いたガソリン車のエンジンは2000cc、直列4気筒DOHCである。電気触媒は三元触媒上流に設置されている。触媒の容量は電気触媒0.4リットル、三元触媒1.3リットルである。電気触媒への通電は1kWでLA-4モードスタート時から40秒間におこなった。エンジンマニホールドへエアポンプで二次空気をLA-4モードスタート時から110リットル/minで2分間注入した。表4にその結果を示す。表4において、LA-4モード運転におけるHC、CO、NOxの総排出量をEmission(g/mi)で、A-Bag(LA-4モードスタートから505秒間)の総排出量をA-Bag(g/p)で示した。

g/mi → g/mile

g/p → g/phase

【0044】比較例6

図8に、三元触媒を用いた排ガス浄化装置を示す。図8の排ガス浄化装置を設置したガソリン車を用い、シャシダイナモメータでLA-4モード運転をおこない、トータルHC、CO及びNOxの排出量を測定した。用いたガソリン車は上記実施例14と同一である。三元触媒4の設置位置は上記実施例14と同一である。表4に結果を示す。

【表4】

ムとセリウムを含有するCOと炭化水素に高い活性を示す触媒であり、実施例1と同様の方法で製造した。NOx分解触媒の下流で酸化触媒3の上流側には、制御弁6を介して空気供給装置5を接続した。NOx分解触媒と酸化触媒の出口に取付けた酸素センサ9、9'、酸化触媒の出口に取付けた温度センサ8からの信号、及びエンジンの回転数から算出した排気流量が制御ユニット7に取り込まれ、これらをもとに空気供給装置を制御するようにした。

【0046】実施例16

17

図6は本発明の一実施例の排ガス浄化装置を示す図である。エンジン1の排気通路2に排気浄化触媒として炭化水素によりNOxを選択的に還元する触媒16を配置し、炭化水素によりNOxを選択的に還元する触媒の下流に電気触媒11を取り付けた。炭化水素によりNOxを選択的に還元する触媒としては、コーゼライト製モノリス担体にγ-アルミナを20wt%ウオッシュコートしたものである。電気触媒は金属ハニカム基体にパラジウムとセリウムを含有する触媒をウオッシュコートしたもので実施例12と同様に製造した。エンジン起動と同時に送られる信号によってスイッチ12を介してバッテリ13より電気触媒に電流が流れ電気触媒は加熱される。電気触媒の温度が活性化温度まで昇温されると、制御ユニットの信号によりバッテリからの通電は停止される。炭化水素によりNOxを選択的に還元する触媒16の上流側には、制御弁6を介して空気供給装置5を接続した。電気触媒の出口に取付けた温度センサ8と酸素センサ9からの信号、及びエンジンの回転数から算出した排気流量が制御ユニット7に取り込まれ、これらをもとに空気供給装置を制御するようにした。エンジンの運転が定常状態に至った後は、触媒16の下流側の酸素センサ9及び電気触媒の下流側の酸素センサ9'の信号により空気供給装置を制御するようにした。バッテリ13への充電は、定常走行中に発電機14により発電された電気で行われる。

#### 【0047】実施例17

図7は本発明の一実施例の産業排ガス浄化システムを示す図である。プロパン、プロピレン、CO、酢酸等を主成分とする副生ガスを発生する化学工業の反応塔21の排気側に設置されたブローア24によって排ガスは熱交換器25に導入される。排ガスは、触媒燃焼炉22出口から熱交換器25に導入される燃焼排ガスによって触媒の活性化温度まで加熱され、触媒燃焼炉22に導入される。触媒燃焼炉22には、パラジウムとセリウムを含有した触媒をコーゼライト製モノリス担体にウオッシュコートしたもので実施例1と同様の方法で製造された触媒が充填されている。空気供給装置23によって排ガスに燃焼用空気が混合され触媒燃焼炉で排ガスの燃焼が進行する。燃焼排ガスは熱交換器で触媒燃焼炉に導入される排ガスを加熱し、その後廃熱回収ボイラ26に導入されさらに余剰の熱を回収した後、排気通路27から大気中へ放出される。

#### 【0048】実施例18

図9は本発明の一実施例の排ガス浄化装置を示す図である。エンジン1の排気通路2に排気浄化触媒として通常自動車に用いられる三元触媒4と電気触媒11を一体化したコンバータを取り付けた。電気触媒は金属ハニカム基体にパラジウムとセリウムを含有する触媒をウオッシュコートしたもので実施例12と同様に製造した。一体化したコンバータの電気触媒側をエンジン出口側へ設置

18

した。エンジン起動と同時に送られる信号によってスイッチ12を介してバッテリ13より電気触媒に電流が流れ電気触媒は加熱される。電気触媒の温度が活性化温度まで昇温されると、制御ユニットの信号によりバッテリからの通電は停止される。電気触媒の上流側には、制御弁6を介して空気供給装置5を接続した。三元触媒入口側に取付けた温度センサ8と三元触媒出口側に取付けた酸素センサ9からの信号、及びエンジンの回転数から算出した排気流量が制御ユニット7に取り込まれ、これらをもとに空気供給装置を制御するようにした。また電気触媒の温度、出口ガス温度及び触媒入口の空燃比を計測しその信号により、エンジン起動開始から三元触媒が活性化されるまで理論空燃比より燃料過剰の状態でエンジンを操作し排ガス中のCO濃度を3%以上に保つ運転を行う。三元触媒が活性化温度に昇温した後は、空気供給装置は停止され、酸素センサの信号によりエンジンの空燃比を制御する。バッテリ13への充電は、定常走行中に発電機14により発電された電気で行われる。

#### 【0049】

【発明の効果】以上の本発明の触媒及び方法によれば、高濃度のCOと炭化水素及びこれらを酸化するのに必要な当量以上の酸素を含有する排ガスの燃焼、浄化、特に自動車エンジン起動直後に排出される燃料の未燃分及び部分燃焼生成物の浄化に当り、パラジウムにセリウムを添加することでパラジウムのCO及び炭化水素燃焼活性を高めた触媒で、エンジン起動直後のCOを低温で着火しCOと炭化水素を低温で速やかに燃焼することができ、かつその燃焼熱で三元触媒を急速に加熱することができるため、自動車エンジン起動直後に排出されるCOと炭化水素を効果的に浄化することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】触媒のCeO<sub>2</sub>担持量とCO着火温度の関係を示すグラフ。

【図2】触媒のCeO<sub>2</sub>担持量とCO着火温度の関係を示すグラフ。

【図3】本発明の触媒を用いた排ガス浄化システムの一例を示す構成図。

【図4】本発明の触媒を用いた排ガス浄化システムの一例を示す構成図。

【図5】本発明の触媒を用いた排ガス浄化システムの一例を示す構成図。

【図6】本発明の触媒を用いた排ガス浄化システムの一例を示す構成図。

【図7】本発明の触媒を用いた排ガス浄化システムの一例を示す構成図。

【図8】従来の触媒を用いた排ガス浄化システムの構成図。

【図9】本発明の触媒を用いた排ガス浄化システムの一例を示す構成図。

【図10】通電端子を備えた金属ハニカムの斜視図。

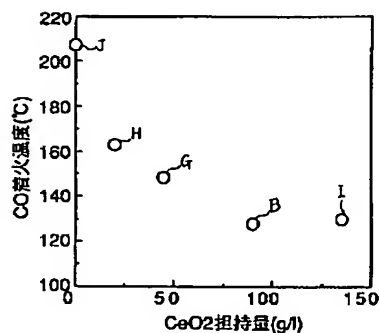
50

## 【符号の説明】

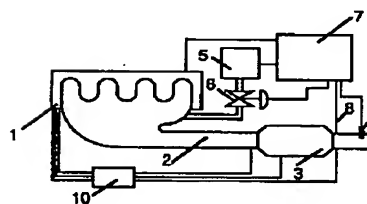
1…エンジン、2…排気通路、3…酸化触媒、4…三元触媒、5…空気供給装置、6…制御弁、7、10…制御ユニット、8…温度センサ、9、9'…酸素センサ、11…電気触媒、12…スイッチ、13…バッテリー、14\*

\*…発電機、15…NO<sub>x</sub>分解触媒、16…炭化水素によってNO<sub>x</sub>を選択的に還元する触媒、21…反応塔、22…触媒燃焼炉、23…空気供給装置、24…プロア、25…熱交換器、26…廃熱回収ボイラ、27…排気通路、29…金属ハニカム、30…通電端子

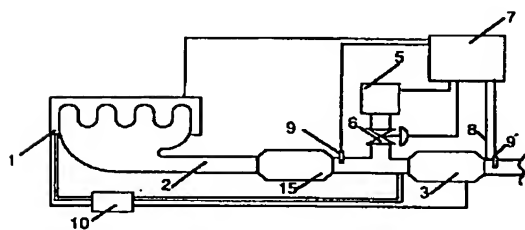
【図1】



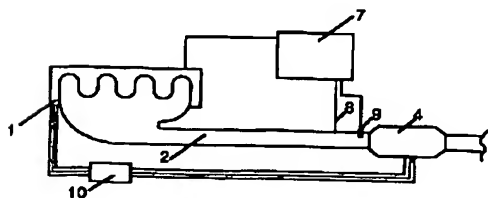
【図3】



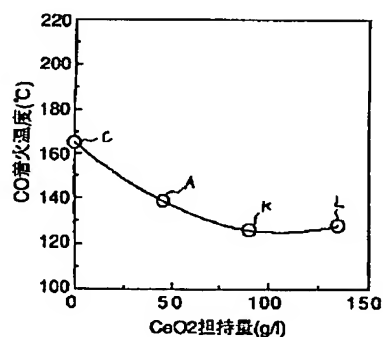
【図5】



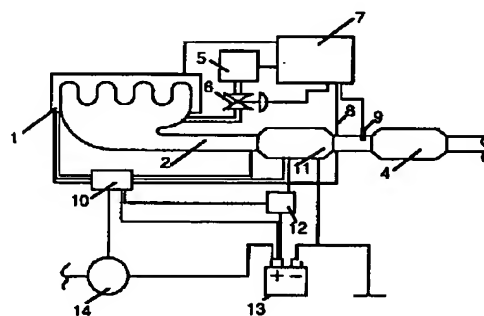
【図8】



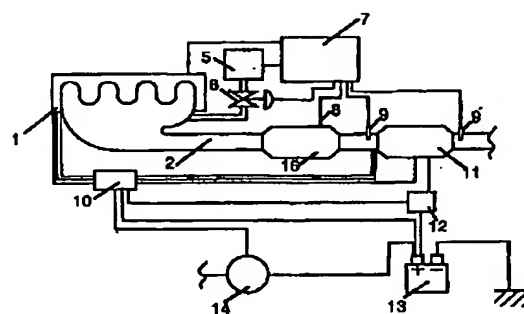
【図2】



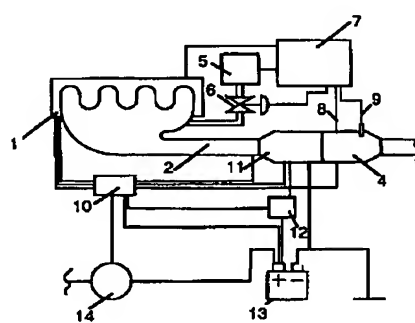
【図4】



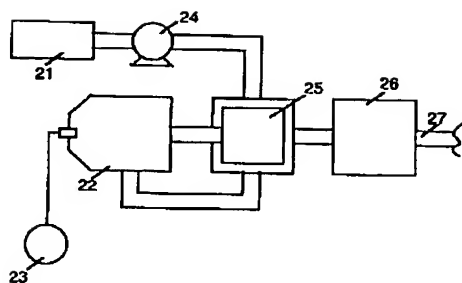
【図6】



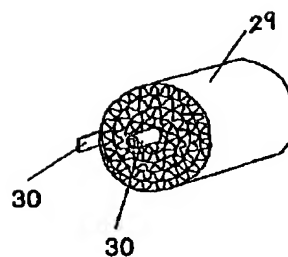
【図9】



【図7】



【図10】




---

フロントページの続き

(72)発明者 山下 寿生  
 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 本地 章夫  
 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 小川 敏雄  
 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 宮寺 博  
 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 阿田子 武士  
 茨城県勝田市大字高場2520番地 株式会社日立製作所自動車機器事業部内

(72)発明者 浜田 幾久  
 広島県呉市宝町3番36号 バブコック日立株式会社呉研究所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**